

Экологические аспекты инициирующих взрывчатых веществ и перспективы их совершенствования

В.В. Жуликов¹ ✉, В.А. Тихонов¹, Г.А. Дудник¹, Д.И. Михеев², Н.И. Акинин²

¹ ООО «АЗОТТЕХ», г. Москва, Российская Федерация

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация

✉ v.julikov@azotech.ru

Резюме: Основными средствами инициирования в добывающей промышленности выступают капсулы-детонаторы с использованием высокотоксичных инициирующих энергоемких материалов на основе соединений свинца. К сожалению, за детализированной комплексностью современных подходов к расчетам экологического ущерба довольно сложно оценить удельные показатели выбросов свинца от капсул-детонаторов при взрывных работах, ввиду чего представлен альтернативный вариант, позволяющий продемонстрировать некоторый более понятный эквивалент негативных последствий. Проведенный анализ статистических сведений о производстве и потреблении свинецсодержащих средств инициирования указывает на их значительный вклад в суммарное и с каждым годом возрастающее загрязнение свинцом окружающей среды, подчеркивая необходимость поиска альтернативных инициирующих энергоемких материалов. На текущем этапе развития техники и технологии в мире уже существуют внедренные в производство и потребление, но все же несколько спорные по ряду эксплуатационных характеристик и технологий изготовления альтернативные варианты средств инициирования на основе новых, не содержащих тяжелых металлов, соединений, а также использующие принципиально новые методы возбуждения детонации в энергоемких материалах, в частности, на основе воздействия излучения оптических квантовых генераторов (лазеров). Совокупность представленных экологических факторов и научно-технологических достижений указывает на необходимость активизации отечественных разработок в области замены высокотоксичных средств инициирования.

Ключевые слова: свинец, загрязнение, экотоксичность, инициирующие взрывчатые вещества, азид свинца, безопасные средства инициирования, детонатор, экологичность

Для цитирования: Жуликов В.В., Тихонов В.А., Дудник Г.А., Михеев Д.И., Акинин Н.И. Экологические аспекты инициирующих взрывчатых веществ и перспективы их совершенствования. *Горная промышленность*. 2023;(5):66–70. <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2023-5-66-70>

Environmental aspects of primers and prospects for their improvement

V.V. Zhulikov¹ ✉, V.A. Tikhonov¹, G.A. Dudnik¹, D.I. Mikheev², N.I. Akinin²

¹ AZOTTECH LLC, Moscow, Russian Federation

² Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

✉ v.julikov@azotech.ru

Abstract: The main primers in the mining industry are blasting caps with highly toxic energy-intensive priming materials based on lead compounds. Unfortunately, behind the detailed complexity of modern approaches to calculate the environmental damage, it is rather difficult to assess the specific indicators of lead emissions from the blasting caps, therefore, an alternative option is presented, which allows to demonstrate a more explicit equivalent of the negative consequences. Analysis of statistical data on production and consumption of lead-containing primers indicates their significant contribution to the total and annually increasing pollution of the environment with lead, emphasizing the need to seek alternative energy-intensive priming materials. The current stage of global engineering and technological development has witnessed alternative primers already introduced into production and use, but still somewhat controversial in terms of some performance specifications and manufacturing technologies, which are utilizing new compounds that do not contain heavy metals. They are also based on fundamentally new methods of blast initiation in energy-intensive materials, in particular, using the effects of radiation from optical quantum generators (lasers). The combination of the presented environmental factors and scientific and technological achievements point to the need to intensify domestic research and development to replace highly toxic primers.

Keywords: lead, contamination, environmentally toxic, primers, lead azide, safe primers, detonator, environmental friendliness

For citation: Zhulikov V.V., Tikhonov V.A., Dudnik G.A., Mikheev D.I., Akinin N.I. Environmental aspects of primers and prospects for their improvement. *Russian Mining Industry*. 2023;(5):66–70. (In Russ.) <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2023-5-66-70>

Введение

Проведение взрывных работ в горнодобывающей промышленности, строительстве и других отраслях народного хозяйства непременно подразумевает использование средств инициирования. Современные штатные средства инициирования изготавливаются на основе инициирующих (первичных) взрывчатых веществ (ИВВ), способных под действием относительно слабого начального импульса претерпевать взрывное превращение и вызывать воспламенение, взрыв или детонацию других, менее чувствительных взрывчатых веществ. Ввиду своего практического назначения ИВВ имеют высокую чувствительность к простым видам начального импульса (удар, трение, сжатие, искра, пламя, нагрев) и способность детонировать в весьма малых количествах.

В табл. 1 приведены характеристики основных ИВВ, применимых в средствах инициирования промышленного назначения [1].

Соединения ртути, ввиду крайне высокой токсичности и более низкой химической стойкости по отношению к конструкционным материалам, выведены из использования в качестве ИВВ, поэтому в настоящее время основными используемыми в средствах инициирования ИВВ являются азид свинца, тринитрорезорцинат свинца (стифнат свинца,

ТНРС) и моногидрат 5-(4-амидино-1-тетразено) тетразола (Тетразен). Тетразен, в сравнении со свинецсодержащими ИВВ, выделяется низкой экотоксичностью, однако данное ИВВ широкого применения в капсулах-детонаторах не нашло, вероятно, из-за нечувствительности к термическому импульсу мостика накаливания в спрессованном виде [2]. Поэтому для большинства используемых в промышленных целях средств инициирования основным первичным компонентом является комбинация азидата и стифната свинца.

Экологические аспекты свинецсодержащих инициирующих взрывчатых веществ

Исходя из типовой компоновки самых распространенных капсулей-детонаторов типа КД-8 на основе азидата свинца в каждом детонаторе находится около 0,2 г азидата и 0,1 г стифната свинца, что в пересчете на свинец составляет порядка 0,19 г в каждой капсуле [3].

Рассматривая потенциальный экологический ущерб антропогенного загрязнения свинцом от одного детонатора, для наглядности провели расчёт параметров негативного воздействия на окружающую среду (табл. 2). В данном расчёте экологические последствия представле-

Таблица 1
Характеристики основных инициирующих (первичных) взрывчатых веществ для средств инициирования промышленного назначения

Table 1
Characteristics of the main initiating explosives for industrial primers

Показатели	Гремучая ртуть	Азид свинца	Тетразен	ТНРС
Теплота взрыва, кДж/кг	1697	1596	2302	1751
Объем газов, л/кг	316	308	425	448
Температура взрыва, °С	4450	4300	4350	3030
Плотность, г/см	3,5	4,6	1,68	2,9
Кислородный баланс, %	-11,8	-	-	-56,0
Скорость детонации, км/с	5,4	5,3	5,3	5,2
Работоспособность в свинцовой бомбе, см ³	110	115	115	110
Температура вспышки, °С	165	327	140	270
Чувствительность к удару (высота падения груза 2 кг), мм	20	40	-	110

Таблица 2
Гигиенические нормы выбросов и сбросов свинца и его соединений и оценка удельного ущерба от одного капсуля-детонатора

Table 2
Hygienic standards for emissions and discharges of lead and its compounds, and estimation of specific damage per one blasting cap

Вид среды обитания	Нормативные показатели содержания свинца и его соединений	Эквивалентный объем среды
<i>Атмосферный воздух населенных мест</i>		
Максимальная разовая	0,001 мг/м ³	190 000 м ³
Среднесуточная	0,0003 мг/м ³	633 333 м ³
Годовая	0,00015 мг/м ³	1 266 666 м ³
<i>Водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования</i>		
Разовое с учетом фона	0,01 мг/л	19 000 л
Почва:		
Подвижные формы вещества	6,0 мг/кг	31,6 кг
песчаные и супесчаные	32 мг/кг	5,9 кг
кислые (суглинистые и глинистые), pH KCl < 5,5	65 мг/кг	2,9 кг
близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), pH KCl > 5,5	130 мг/кг	1,5 кг

ны в виде эквивалентных количеств среды, необходимых для рассеивания вещества до безопасных концентраций в соответствии с гигиеническими нормативами, приведенными в СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». Данный показатель, на наш взгляд, является относительно универсальным для целей демонстрации удельного загрязнения. Коммерчески понятный для оценки выбросов расчет финансовых характеристик платы за ущерб окружающей среде связан с конкретикой стационарного источника как объекта негативного воздействия на окружающую среду (НВОС), и получаемое таким образом удельное значение всегда будет являться частным случаем, что недостаточно информативно для оценки глобального ущерба окружающей среде.

Как видно из табл. 2, наибольший ущерб достигается при выбросах в атмосферный воздух, что, увы, в случае взрывных работ и является основным направлением распространения свинца и его соединений вместе с остальными продуктами взрыва.

Сводные значения по выбросам свинца из открытых данных статистической отчетности Росприроднадзора представлены на рис. 1¹.

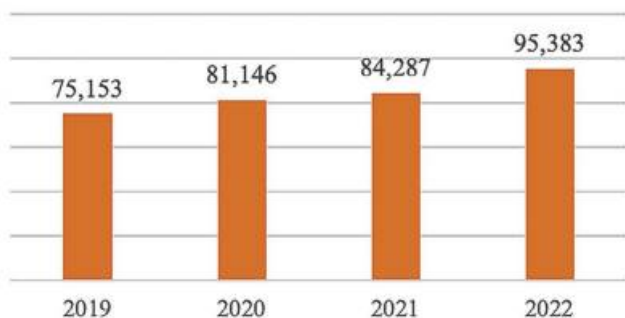


Рис. 1
Суммарные выбросы свинца и его соединений в РФ, т

Fig. 1
Total emissions of lead and its compounds in the Russian Federation in tons

К сожалению, недостаток конкретики в этих данных не позволяет должным образом оценить вклад добывающей отрасли в общие выбросы свинца, как и в принципе подтвердить факт учета выбросов от применения средств инициирования на основе свинецсодержащих ИВВ. Подобные выбросы на первый взгляд не выглядят значительными в сравнении с основными стационарными источниками загрязнения свинцом из числа предприятий обрабатывающей промышленности. Однако с учетом объемов производства исходных веществ и выпускаемых отечественными предприятиями свинецсодержащих средств инициирования², а также количества импортируемых в РФ капсулей-детонаторов оценочный потенциал выбросов свинца и его соединений в результате применения средств инициирования может составлять порядка двух десят-

ков тонн. Соотнесение этих прогностических значений со статистикой суммарных выбросов по данным Росприроднадзора не оставляет сомнений в значительности вклада применения средств инициирования на основе свинецсодержащих ИВВ в загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами.

Перспективы снижения экотоксичности инициирующих взрывчатых веществ

В США после принятия в 1990-х годах специальных законов, снижающих и даже исключаящих закупки опасных веществ и материалов для нужд федерального правительства, организованы систематические исследования по синтезу малотоксичных инициирующих веществ, предназначенных для замены свинецсодержащих ИВВ в средствах инициирования. В конце XX в. в ряде стран также были приняты государственные программы по ограничению или исключению применения солей свинца в гражданских средствах инициирования. К 2006 г. специалистами Лос-Аламосской Национальной Лаборатории США были сформулированы достаточно жесткие требования к энергонасыщенным веществам, не наносящим вреда окружающей среде, с целью замены азида и стифната свинца в гражданских средствах инициирования.

Проблематика разработки таких экологических составов для средств инициирования и стрелкового оружия отмечается и в ответственных научных кругах, а также прорабатываются варианты инновационных методов возбуждения детонации самих ИВВ [4–7]. Компании и научные организации уже длительное время занимаются разработкой потенциально экологически безопасных инициирующих составов, а также менее экотоксичных способов их изготовления [8–11].

2-диазо-4,6-динитрофенол нашел применение в Китае и Южной Корее как первичное инициирующее вещество для промышленных КД и ЭД [8]. Однако соединения динитрофенолов относятся к веществам I класса опасности по ГОСТ 12.1.007–76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования», что значительно осложняет производство инициаторов на их основе, хотя в настоящее время успешно ведутся работы по повышению экологичности и упрощению способов получения данного соединения [12; 13]. Разработан способ получения сыпучего диазодинитрофенола с высокой гравиметрической плотностью для экологически чистых составов капсулей-воспламенителей стрелкового оружия и рассматривается как один из вариантов перехода на данный тип состава. Однако на данном этапе не имеется достаточных сведений о санитарно-гигиенической безопасности такого производства диазодинитрофенола.

Существуют и другие органические соединения с достаточно коротким участком перехода горения в детонацию и при этом относительно стабильными свойствами, но в большинстве случаев они также не обладают необходимыми взрывными характеристиками или не удовлетворяют требованиям экологической безопасности, хотя и оставляют простор для поисковых работ.

В качестве малотоксичного эффективного инициирующего вещества для промышленных КД и ЭД в России предлагался перхлорат 2,4-динитро- фенилдиазония [14]. Однако данное соединение гигроскопично и теряет инициирующую способность при высокой влажности, что повышает требования к СИ и ограничивает условия их эксплуатации.

¹ Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. Статистическая отчетность. Режим доступа: <https://rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/statistic-reports/production-consumption-waste/>

² Шестаков М. Новосибирский завод Ростеха инвестирует более 500 млн руб. в производство. Режим доступа: <https://nsk.rbc.ru/nsk/26/04/2021/6086262e9a794757d715c529>

Также, учитывая не только сами способы применения и токсичность во время использования, на наш взгляд, кажется важным отметить и необходимость выбора экологических составов с точки зрения их изготовления: например, уничтожение отходов изготовления азидов свинца сводится к захоронению в отстойниках.

Для исключения воздействия на окружающую среду и человека отходами производства и применения азидов свинца зарубежные компании, в частности, мировой лидер горнодобывающей отрасли ORICA, представил бессвинцовые капсулы-детонаторы, вероятнее всего, являющиеся результатом их разработок средств инициирования без первичных инициирующих веществ с применением только ТЭНа.

В настоящее время вопросы экологической безопасности применения ИВВ сохраняют свою актуальность и продвигаются на федеральном уровне в рамках национального проекта «Экология». Согласно паспорту проекта одной из целей является снижение выбросов опасных загрязняющих веществ, оказывающих наибольшее негативное

воздействие на окружающую среду и здоровье человека, в том числе посредством внедрения наилучших доступных технологий³.

Заключение

Учитывая вышеизложенное, современный уровень развития техники и технологии позволяет совершенствовать средства инициирования внедрением в использование в качестве первичных инициаторов в таких изделиях различных ИВВ на основе соединений, не содержащих тяжелые металлы и другие токсичные вещества. Совместно должна проводиться разработка экологически и гигиенически безопасных методов синтеза таких энергоемких материалов и изготовления СИ на их основе для решения вопроса негативного воздействия процессов производства и применения капсул-детонаторов.

³ Паспорт национального проекта «Экология». Режим доступа: <http://www.mnr.gov.ru/>

Список литературы

1. Добрынин А.А. *Взрывчатые вещества. Химия. Составы. Безопасность*. М.: ИД Жуковского; 2014. 527 с.
2. Хмельницкий Л.И. *Справочник по взрывчатым веществам*. М.; 1962. Ч. 2. 829 с.
3. Карпов П.П. *Средства инициирования*. М.: Оборонгиз; 1945. 272 с.
4. Илюшин М.А., Котомин А.А., Душенков С.А. «Зеленые» энергетические материалы и их лазерное инициирование. В кн.: Петров Ю.В. (ред.). *Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах*. СПб.: Политехника; 2018. Вып. 2. С. 42–50. <https://doi.org/10.25960/7325-1134-5.42>
5. Судариков А.М., Илюшин М.А., Шугалей И.В., Смирнов А.В. Малотоксичные энергетические соединения для промышленных средств инициирования. В кн.: *XXI Вишняковские чтения: материалы междунар. науч. конф., Бокситогорск, 20 апр. 2018 г.* Бокситогорск: Ленинградский государственный университет им. А.С. Пушкина; 2018. С. 182–187.
6. Илюшин М.А., Котомин А.А., Душенков С.А. Энергонасыщенные металлокомплексы. *Химическая физика*. 2019;38(2):24–44. <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020079>
7. Гильманов Р.З., Фаляхов И.Ф., Гильманова Т.Б., Хайрутдинов Ф.Г. Разработка экологически безопасных инициирующих веществ. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012;15(13):55–56.
8. Deng M., Feng Y., Zhang W., Qi X., Zhang Q. A green metal-free fused-ring initiating substance. *Nature Communications*. 2019;10(1):1339. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09347-y>
9. Herweyer D., Brusso J.L., Murugesu M. Modern trends in “Green” primary energetic materials. *New Journal of Chemistry*. 2021;45(21):10150–10159. <https://doi.org/10.1039/d1nj01227d>
10. Tariq Q.-u.-N., Manzoor S., Tariq M.-u.-N., Cao W.-L., Dong W.-S., Arshad F., Zhang J.-G. Synthesis and energetic properties of trending metal-free potential green primary explosives: A review. *ChemistrySelect*. 2022;7(17):e202200017. <https://doi.org/10.1002/slct.202200017>
11. Lei C.-J., Yang H.-W., Xiong H.-L., Cheng G.-B. The unique synthesis of a green metal-free primary explosive: 3,3'-azo-5,5'-diazido-1,2,4-triazole. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2020;45(3):416–421. <https://doi.org/10.1002/prep.201900283>
12. Гильманов Р.З., Хусаинов Р.М., Килина А.М., Трухан О.В., Аташев Ю.М., Поздняков С.А., Якушев Н.В., Кондратьев С.А. *Способ получения диазодинитрофенола*. Патент РФ №2728133/28.07.2020. Бюлл. №22. Режим доступа: https://yandex.ru/patents/doc/RU2728133C1_20200728
13. Баскаков Ю.М. Королев В.П. Фогельзанг А.Е. Бибнев Н.М. Колесов В.И. Егоршев В.Ю. Агеев В.Н. Ховансков В.Н. *Способ получения диазодинитрофенола*. Патент РФ №2151134/20.06.2000. Режим доступа: <https://patenton.ru/patent/RU2151134C1>
14. Илюшин М.А., Шугалей И.В., Целинский И.В., Гарабджиу А.В. Некоторые экологические проблемы использования энергонасыщенных соединений для средств инициирования и пути их решения. *Экологическая химия*. 2012;21(3):154–163. Режим доступа: https://thesa.ru/chemjournals/eco/a/ecol_154.pdf

References

1. Dobrynin A.A. *Explosives. Chemistry. Compounds. Safety*. Moscow: ID Zhukovskogo; 2014. 527 p. (In Russ.)
2. Khmel'nitskiy L.I. *Reference book on explosives*. Moscow; 1962. Part 2. 829 p. (In Russ.)
3. Karpov P.P. *Sredstva initsirovaniya*. Moscow: Oborongiz; 1945. 272 p. (In Russ.)

4. Ilyushin M.A., Kotomin A.A., Dushenok S.A. "Green" energy materials and their laser initiation. In: Petrov Yu.V. (ed.). *Physical and chemical aspects of limit states and structural transformations in continuous media, materials and technical systems*. St. Petersburg: Politekhnik; 2018. Iss. 2, pp. 42–50. (In Russ.) <https://doi.org/10.25960/7325-1134-5.42>
5. Sudarikov A.M., Ilyushin M.A., Shugalei I.V., Smirnov A.V. Low-toxic energy compounds for industrial primers. Emulsion explosives. In: *XXI Vishnyakov Readings: Proceedings of the International Scientific Conference, Boksitogorsk, April 20, 2018*. Boksitogorsk: Pushkin Leningrad State University; 2018, pp. 182–187. (In Russ.)
6. Ilyushin M.A., Kotomin A.A., Dushenok S.A. Energy-intensive metal complexes. *Khimicheskaya Fizika*. 2019;38(2):24–44. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020079>
7. Gilmanov R.Z., Falyakhov I.F., Gilmanova T.B., Khairutdinov F.G. Development of environmentally safe primers. *Herald of Technological University*. 2012;15(13):55–56. (In Russ.)
8. Deng M., Feng Y., Zhang W., Qi X., Zhang Q. A green metal-free fused-ring initiating substance. *Nature Communications*. 2019;10(1):1339. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09347-y>
9. Herweyer D., Brusso J.L., Murugesu M. Modern trends in "Green" primary energetic materials. *New Journal of Chemistry*. 2021;45(21):10150–10159. <https://doi.org/10.1039/d1nj01227d>
10. Tariq Q.-u.-N., Manzoor S., Tariq M.-u.-N., Cao W.-L., Dong W.-S., Arshad F., Zhang J.-G. Synthesis and energetic properties of trending metal-free potential green primary explosives: A review. *ChemistrySelect*. 2022;7(17):e202200017. <https://doi.org/10.1002/slct.202200017>
11. Lei C.-J., Yang H.-W., Xiong H.-I., Cheng G.-B. The unique synthesis of a green metal-free primary explosive: 3,3'-azo-5,5'-diazido-1,2,4-triazole. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2020;45(3):416–421. <https://doi.org/10.1002/prop.201900283>
12. Gilmanov R.Z., Khusainov R.M., Kilina A.M., Trukhan O.V., Atashev Yu.M., Pozdnyakov S.A., Yakushev N.V., Kondratev S.A. *Method of producing diazodinitrophenol*. RF Patent No.2728133/28.07.2020. (In Russ.) Available at: https://yandex.ru/patents/doc/RU2728133C1_20200728
13. Baskakov Yu.M., Korolev V.P., Fogelzang A.E., Bibnev N.M., Kolesov V.I., Egorshchikov V.V., Ageev V.N., Khovanskov V.N. *Method of producing diazodinitrophenol*. RF Patent No.2151134/20.06.2000. (In Russ.) Available at: <https://patenton.ru/patent/RU2151134C1>
14. Ilyushin M.A., Shugalei I.V., Tselinskii I.V., Garabadzhiu A.V. Some environmental issues in using energy-intensive compounds as promoters and ways to address them. *Ekologicheskaya Khimiya*. 2012;21(3):154–163. (In Russ.) Available at: https://thesa.ru/chemjournals/eco/a/ecol_154.pdf

Информация об авторах

Жулик Виктор Валерьевич – руководитель проектного офиса, ООО «АЗОТТЕХ», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: vjulikov@azottech.ru

Тихонов Виталий Александрович – генеральный директор, ООО «АЗОТТЕХ», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: v.tikhonov@azottech.ru

Дудник Геннадий Анатольевич – технический директор, ООО «АЗОТТЕХ», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: g.dudnik@azottech.ru

Михеев Денис Иголевич – кандидат технических наук, доцент кафедры техносферной безопасности, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: mikheev.d.i@muctr.ru

Акинин Николай Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой техносферной безопасности, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: akinin.n.i@muctr.ru

Information about the authors

Viktor V. Zhulikov – Head of the Design Office, AZOTTECH LLC, Moscow, Russian Federation, e-mail: vjulikov@azottech.ru

Vitaly A. Tikhonov – Director General, AZOTTECH LLC, Moscow, Russian Federation, e-mail: v.tikhonov@azottech.ru

Gennady A. Dudnik – Technical Director, AZOTTECH LLC, Moscow, Russian Federation, e-mail: g.dudnik@azottech.ru

Denis I. Mikheev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Technosphere Safety, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation, e-mail: mikheev.d.i@muctr.ru

Nikolay I. Akinin – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Technosphere Safety, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation, e-mail: akinin.n.i@muctr.ru

Article info

Received: 12.09.2023

Revised: 02.10.2023

Accepted: 04.10.2023

Информация о статье

Поступила в редакцию: 12.09.2023

Поступила после рецензирования: 02.10.2023

Принята к публикации: 04.10.2023